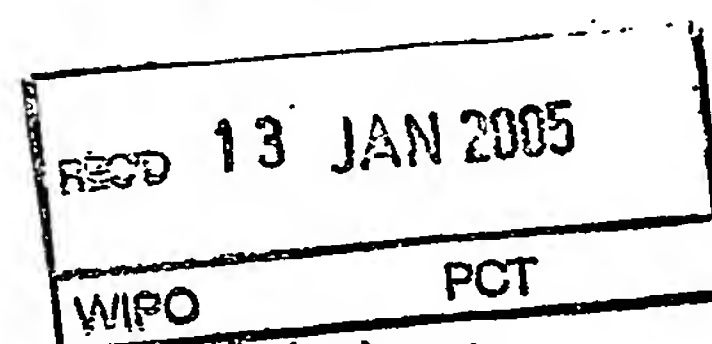


日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

13.12.2004



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年11月28日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-399651  
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP2003-399651]

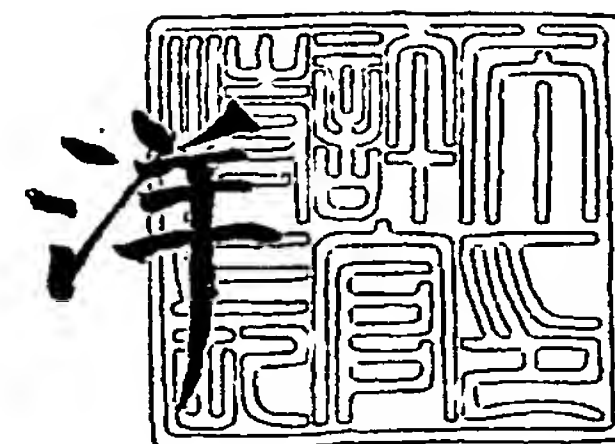
出願人 北興化学工業株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



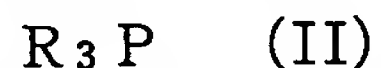
BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P03698-010  
【提出日】 平成15年11月28日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県厚木市戸田 2 3 8 5 番地 北興化学厚木寮  
    【氏名】 正岡 伸  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県厚木市戸田 1 0 9 6 番地 コーポ中富 2 0 1  
    【氏名】 岩▲崎▼ 秀行  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000242002  
    【氏名又は名称】 北興化学工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100081994  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100103218  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 牧村 浩次  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100107043  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 高畑 ちより  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100110917  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 鈴木 亨  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 014535  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9815957

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

一般式 (II) ;

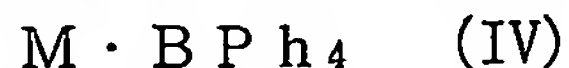


[式中、Rはエチル基、n-ブチル基、tert-ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、複数存在するRは同一でも異なってもよい。] で表わされるトリアルキルホスフィンと、HClとを反応させ、一般式 (III) ;

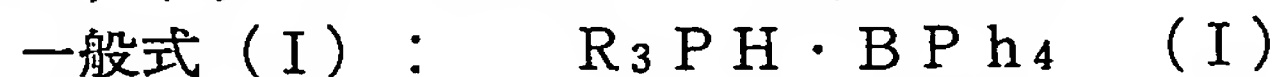


[式中、Rは一般式 (II) と同一である。] で表わされるトリアルキルホスフィン塩酸塩とし、

次いで、このトリアルキルホスフィン塩酸塩を、一般式 (IV) ;



[式中、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、Phはフェニル基を示す。] で表わされるテトラフェニルボレート化合物と反応させることを特徴とする、一般式 (I) で表わされるトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法；



[式中、Rはエチル基、n-ブチル基、tert-ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、複数存在するRは同一でも異なってもよい。Phはフェニル基を示す。]。

## 【請求項 2】

一般式 (II) ;

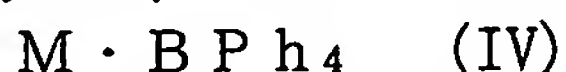


[式中、Rはエチル基、n-ブチル基、tert-ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、複数存在するRは同一でも異なってもよい。] で表わされるトリアルキルホスフィンと、 $H_2SO_4$ とを反応させ、一般式 (V) ;

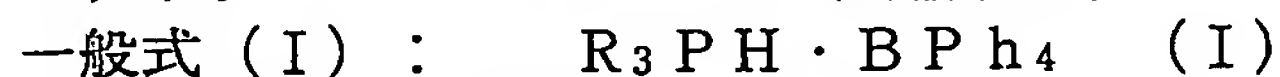


[式中、Rは一般式 (II) と同一であり、nは0または1の整数を示す。] で表わされるトリアルキルホスフィン硫酸塩 (V) とし、

次いで、このトリアルキルホスフィン硫酸塩を、一般式 (IV) ;



[式中、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、Phはフェニル基を示す。] で表わされるテトラフェニルボレート化合物と反応させることを特徴とする、一般式 (I) で表わされるトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法；



[式中、Rはエチル基、n-ブチル基、tert-ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、複数存在するRは同一でも異なってもよい。Phはフェニル基を示す。]。

## 【請求項 3】

トリアルキルホスフィンを配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、

トリアルキルホスフィンを配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、

請求項 1 または 2 に記載のトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートを、遷移金属、遷移金属の塩、遷移金属の酸化物または遷移金属の錯体とともに使用することを特徴とするトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの使用方法。

## 【請求項 4】

前記遷移金属が、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムまたは白金であることを特徴とする請求項 3 に記載のトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの使用方法。

## 【請求項 5】

前記遷移金属の塩が、請求項 4 に記載の遷移金属の弗化物、塩化物、臭化物、沃化物、

硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、炭酸塩、硼酸塩、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、酢酸塩、トリフルオロ酢酸塩、アセチルアセトン塩、ヒドリド塩、硫化物またはシアン化物であることを特徴とする請求項 3 に記載のトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの使用方法。

【請求項 6】

前記遷移金属の酸化物が、請求項 4 に記載の遷移金属の酸化物であることを特徴とする請求項 3 に記載のトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの使用方法。

【請求項 7】

前記遷移金属の錯体が、請求項 4 に記載の遷移金属のベンゾニトリル錯体、アセトニトリル錯体、トリフェニルホスフィン錯体、エチレン錯体、アリル錯体、ブタジエン錯体、シクロペンタジエン錯体、シクロオクタジエン錯体、シクロオクタテトラエン錯体、カルボニル錯体、ジベンジリデンアセトン錯体、アミン錯体、エチレンジアミン錯体、ピリジン錯体またはジシロキサン錯体であることを特徴とする請求項 3 に記載のトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの使用方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法、およびその用途

【技術分野】

【0001】

本発明は、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法、および該製造方法により得られたトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの用途に関する。

【背景技術】

【0002】

トリアルキルホスフィンを用いる遷移金属錯体は、鈴木-宮浦反応などの炭素-炭素結合形成反応、Buchwald-Hartwigアミノ化などの炭素-窒素結合形成反応およびエーテル合成などの炭素-酸素結合形成反応における触媒として極めて重要な化合物である（非特許文献1参照）。例えば、ビス（トリ-tert-ブチルホスフィン）パラジウム（0）などが使用されている。

【0003】

しかしながら、トリアルキルホスフィンを用いる遷移金属錯体の多くは、非常に高価で、工業的に入手が困難であるという問題がある。また、トリアルキルホスフィンを用いる遷移金属錯体の合成は、原料であるトリアルキルホスフィンの多くが空気中で極めて酸化を受け易く発火性を有するため困難であるという問題がある。

【0004】

そこで、単離したトリアルキルホスフィンを用いる遷移金属錯体を使用する代わりに、反応系中でトリアルキルホスフィンを遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用する方法が採用されている（非特許文献1参照）。例えば、反応系中でトリ-tert-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどを、酢酸パラジウム（II）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0）などとともに使用する方法がある。

【0005】

しかしながら、トリアルキルホスフィンの多くは、空気中で極めて酸化を受け易く発火性を有するため、取り扱いが困難であるという問題がある。

【0006】

このような大気中で極めて酸化を受け易いという欠点を改善した化合物として、トリアルキルホスフィンとホウ素化合物との4級塩である、トリアルキルホスホニウムテトラフルオロボレートが研究されている。このトリアルキルホスホニウムテトラフルオロボレートとしては下記の化合物を挙げることができる。

- (1) トリエチルホスホニウムテトラフルオロボレート（非特許文献2参照）
- (2) トリ-n-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート（非特許文献3参照）
- (3) トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフルオロボレート（非特許文献4参照）
- (4) トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート（非特許文献4参照）

これらの化合物は、トリアルキルホスフィンとホウフッ化水素酸とから製造される（非特許文献3参照）。

【0007】

また、これらの化合物を鈴木-宮浦反応などの炭素-炭素結合形成反応において、遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用する方法が知られている（非特許文献3参照）。例えば、反応系中でトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレートなどを、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0）、ビス（ペンゾニトリル）ジクロロパラジウム（II）などとともに使用する方法がある。

【0008】

しかしながら、前記化合物（1）～（4）を製造する際に、原料として用いられるホウ

フッ化水素酸は、皮膚に接触すると内部にまで浸透腐食する性質を有するため、その取り扱いには注意が必要である。さらに、ホウフッ化水素酸は、酸性であるためステンレス製の製造設備を腐食するとともに、フッ化水素酸が遊離した場合にはガラス製の製造設備を腐食するため、実際の製造場面での使用は問題となる。

#### 【0009】

また一方で、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート化合物が開発されており、そのような化合物としては下記のもの知られている。

(5) トリエチルホスホニウムテトラフェニルボレート (特許文献1参照)

(6) トリーn-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート (特許文献1、非特許文献5参照)

(7) トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレート (非特許文献4、6参照)

(8) トリーtert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート (非特許文献4、6参照)

このようなトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法は、非特許文献4、5、6に記載されている。これら非特許文献には、具体的には、下記(9)～(11)が記載されている。

(9) トリシクロヘキシルホスフィンとホウフッ化水素酸とを反応させ、トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフルオロボレートを合成し、ソディウムテトラフェニルボレートを反応させるトリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法(収率75%)。同様な方法において、出発原料にトリーtert-ブチルホスフィンを用いた、トリーtert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法(収率71%)。(非特許文献4参照)。

(10) トリーtert-ブチルホスフィンと、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールとを反応させ、次にソディウムテトラフェニルボレートを反応させるトリーtert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法(収率77%)。同様な方法において出発原料にトリシクロヘキシルホスフィンを用いたトリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法(収率77%)。(非特許文献6参照)

(11) ソディウムテトラフェニルボレートの存在下に、トリーn-ブチルホスフィンと塩酸とを反応させるトリーn-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法(収率53%)。(非特許文献5参照)

現在、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法は前記した(9)～(11)の3方法しか知られていない。

#### 【0010】

しかしながら、(9)の方法(非特許文献4)では、原料にホウフッ化水素酸を使用するため取り扱いの問題、製造設備の腐食の問題があり、工業的製造には適していない。

#### 【0011】

また、(10)の方法(非特許文献6)は、原料に用いる1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールが高価であるため、工業的製造には向かず、より安価な製造方法が求められる。

#### 【0012】

さらに、(11)の方法(非特許文献6)ではソディウムテトラフェニルボレートの存在下に、トリーn-ブチルホスフィンと塩酸とを反応させており、トリーn-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの収率は、トリーn-ブチルホスフィン基準で53%と低い。この原因は明らかではないが、ソディウムテトラフェニルボレートと塩酸との反応物に、トリーn-ブチルホスフィンが反応する副反応が起きているためと推測される。

#### 【0013】

さらに、前記のいずれの文献においても、トリアルキルホスフィンを配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および

炭素-酸素結合形成反応において、トリアルキルホスフィンを用いる従来の遷移金属錯体を使用する代わりに、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートを、遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用する用途は報告されていない。

#### 【0014】

したがって、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートを安全に、特殊な反応装置を必要とせず、より簡便な操作で製造できる新しい方法の開発が望まれている。さらに、炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応に使用する方法の開発が望まれている。

【特許文献1】特開昭62-149721号公報(P2~3)

【非特許文献1】「ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティ (Journal of American Chemical Society)」(アメリカ)、2000年、第122巻、第17号、P4020-4028

【非特許文献2】STREAM社カタログ

【非特許文献3】「オーガニック レターズ (Organic Letters)」(アメリカ)、2001年、第3巻、第26号、P4295-4298

【非特許文献4】「ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティ (Journal of American Chemical Society)」(アメリカ)、1991年、第113巻、第3号、P875-883

【非特許文献5】「オルガノメタリクス (Organometallics)」(アメリカ)、1999年、第18巻、第20号、P3981-3990

【非特許文献6】「ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティ (Journal of American Chemical Society)」(アメリカ)、1997年、第119巻、第16号、P3716-3731

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0015】

本発明は、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)を工業的規模で安全に、簡便な反応操作により、かつ高い収率で製造しうる新しい製造方法を提供することを目的とし、さらにこの化合物の新規な用途として、トリアルキルホスフィンを用いる従来の遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、トリアルキルホスフィンを用いる従来の遷移金属錯体を使用する代わりに、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)を、遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用する方法を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0016】

上記した目的を達成するため、本発明者らは鋭意検討した。その結果、トリアルキルホスフィン(II)と塩酸または硫酸とを反応させ、次いで、この反応物にテトラフェニルボレート化合物(IV)をさらに反応させると、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)を安全に、簡便に、高い収率で製造することができることを見出した。さらに、トリアルキルホスフィンを用いる従来の遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、トリアルキルホスフィンを用いる従来の遷移金属錯体を使用する代わりに、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)を、遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用することができることを見出した。

#### 【0017】

すなわち、本発明の第一の要旨は、

一般式(II)；

$R_3P$  (II)

【式中、Rはエチル基、n-ブチル基、tert-ブチル基あるいはシクロヘキシル基を

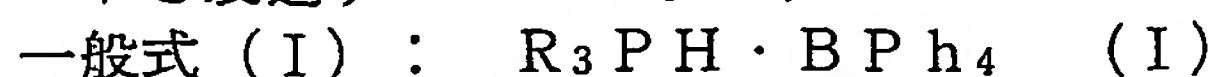
示し、複数存在する R は同一でも異なってもよい。] で表わされるトリアルキルホスフィンと、HCl とを反応させ、一般式 (III) ;



[式中、R は一般式 (II) と同一である。] で表わされるトリアルキルホスフィン塩酸塩とし、次いで、このトリアルキルホスフィン塩酸塩を、一般式 (IV) ;



[式中、M はリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、Ph はフェニル基を示す。] で表わされるテトラフェニルボレート化合物と反応させ、一般式 (I) で表されるトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートを製造することにある ;



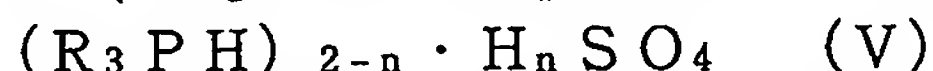
[式中、R はエチル基、n-ブチル基、tert-ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、複数存在する R は同一でも異なってもよい。Ph はフェニル基を示す。]。

#### 【0018】

また、本発明の第二の要旨は、一般式 (II) ;

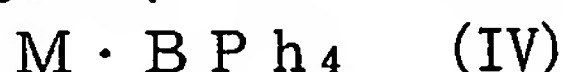


[式中、R はエチル基、n-ブチル基、tert-ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、複数存在する R は同一でも異なってもよい。] で表わされるトリアルキルホスフィンと、 $H_2SO_4$  とを反応させ、一般式 (V) ;



[式中、R は一般式 (II) と同一であり、n は 0 または 1 の整数を示す。] で表わされるトリアルキルホスフィン硫酸塩 (V) とし、

次いで、このトリアルキルホスフィン硫酸塩を、一般式 (IV) ;



[式中、M はリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、Ph はフェニル基を示す。] で表わされるテトラフェニルボレート化合物と反応させ、上記一般式 (I) で表されるトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートを製造することにある。

#### 【0019】

さらに、本発明の第三の要旨は、トリアルキルホスフィンを配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、トリアルキルホスフィンを配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、前記製造方法で得られたトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) を、遷移金属、遷移金属の塩、遷移金属の酸化物または遷移金属の錯体とともに使用することにある。

【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0020】

以下、本発明のトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法について詳細に説明する。

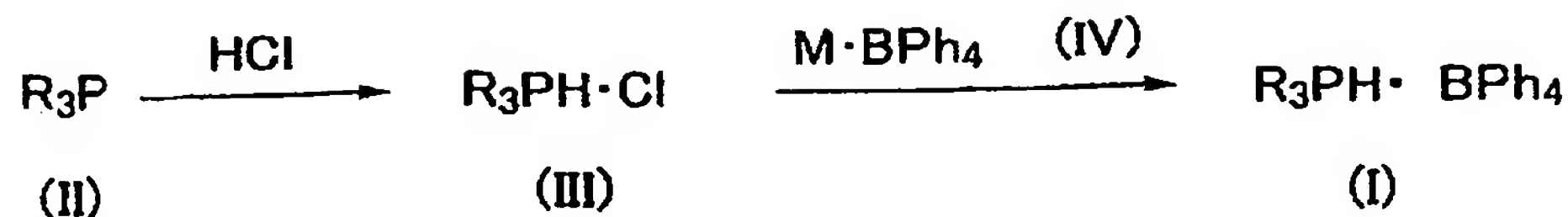
#### 【0021】

本発明のトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの第 1 の製造方法は、下記反応式に示すように、

トリアルキルホスフィン (II) と HCl とを反応させ、トリアルキルホスフィン塩酸塩 (III) を生成する第 1 工程と、次に、化合物 (III) と、テトラフェニルボレート化合物 (IV) とを反応させ、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) を製造する第 2 工程とからなる。

#### 【0022】

## 【化1】

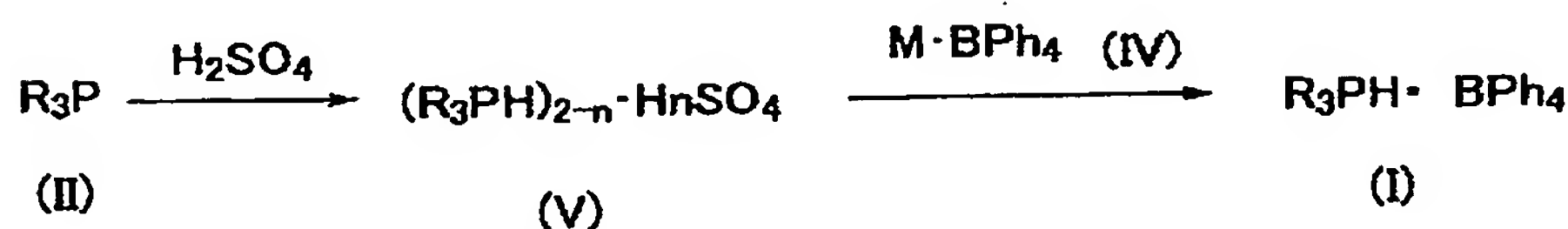


## 【0023】

さらに、本発明のトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの第2の製造方法は、下記反応式に示すように、トリアルキルホスフィン (II) と、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  とを反応させ、トリアルキルホスフィン硫酸塩 (V) を生成する第1' 工程と、次に、化合物 (V) と、テトラフェニルボレート化合物 (IV) とを反応させ、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) を製造する第2' 工程とからなる。

## 【0024】

## 【化2】



## 【0025】

このような第1および第2の製造方法により、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) を高収率で得ることができる。このような効果が得られる原因は明らかではないが、化合物 (II) と  $\text{HCl}$  または  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と化合物 (IV) とを同時に添加した場合に起こる副反応が実質的に起こらないためと推測される。

## 【0026】

以下、本発明のトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法を詳細に述べる。まず、第1の製造方法について説明する。

## 【0027】

## &lt;第1の製造方法&gt;

## [第1工程]

第1工程では、所定の条件下で、トリアルキルホスフィン (II) と  $\text{HCl}$  とを反応させる。まず、これら各成分について説明する。

## 【0028】

本発明の製造方法において、製造原料として用いられるトリアルキルホスフィン (II) は、一般式 (II) ；



[式中、Rはエチル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、複数存在するRは同一でも異なってもよい。] で表わされる。

## 【0029】

トリアルキルホスフィン (II) としては、具体的には、トリエチルホスフィン、トリー*n*-ブチルホスフィン、トリー*tert*-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどが挙げられる。

## 【0030】

本発明において用いられる一般式 (II) のトリアルキルホスフィン は公知の方法、もしくは公知の方法に準じた方法で製造される。

## 【0031】

そのような製造方法としては、例えば、ホスフィナスハライドとオルガノグリニャール試薬との反応、ホスフィナスハライドとオルガノリチウム試薬との反応、ホスフィンとオ

レフィンとの反応などが挙げられる。ただし、これらの方法に限定されるものではない。また、トリアルキルホスフィン (II) は精製したものを使用してもよく、上記した反応で合成した後、精製することなく使用してもよい。

#### 【0032】

このようなトリアルキルホスフィン (II) は、溶媒に希釈せずそのまま用いてもよく、あるいは溶媒に希釈して用いてもよい。なお、ここでいう希釈溶媒は、精製されていないトリアルキルホスフィン (II) に含有されている溶媒を含むものである。また、この精製されていないトリアルキルホスフィン (II) を溶媒でさらに希釈してもよい。

#### 【0033】

この溶媒としては、反応基質を溶解し、かつ反応基質に不活性であれば特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、オクタノールなどのアルコール系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒；テトラヒドロフラン、ジブチルエーテルなどのエーテル系溶媒；クロロホルム、テトラクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素溶媒；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。本発明においては、これらから選ばれる1種または2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0034】

本発明の製造方法において用いられる HCl としては、塩酸または塩化水素ガスが用いられる。塩酸の HCl 濃度は特に限定されないが、0.1 重量%～37 重量%の濃度、好ましくは10 重量%～37 重量%の濃度であることが望ましい。

#### 【0035】

このような原料を用いた第1工程は、具体的には、窒素またはアルゴンなどの不活性ガスで置換した反応容器内において行う。用いられる原料の添加順序は、特に限定されず、例えば、トリアルキルホスフィン (II) に HCl を添加してもよく、また HCl にトリアルキルホスフィン (II) を添加して反応させることもできる。また、HCl が塩酸として供給される場合、その添加方法は特に限定されず、一度に添加してもよく、間欠的に滴下しても、連続的に滴下してもよい。塩化水素ガスの場合は、トリアルキルホスフィン (II) に吹き込むことが容易である。

#### 【0036】

また、第1工程においては、HCl の必要量、反応が円滑に進行する温度、反応が完結する時間は、トリアルキルホスフィン (II) の種類に応じて好ましい範囲が異なるため、適宜選択して行われる。

#### 【0037】

HCl の使用量は、トリアルキルホスフィン (II) の種類によって異なるが、ホスフィン1モルに対して HCl が0.5モル～5モル、好ましくは0.8モル～1.6モルの割合となるように使用するのが望ましい。HCl の使用量がこの範囲であると、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) を高収率で製造することができる。

#### 【0038】

また、HCl の反応は、溶液を $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ ～ $80^{\circ}\text{C}$ とし、その温度で24時間以内、好ましくは30分～5時間攪拌を継続し反応を進行させることが望ましい。このような条件下で反応させると、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) を高収率で製造することができる。

#### 【0039】

第1工程における反応の終了は、例えば、未反応のトリアルキルホスフィン (II) の存在の有無を確認することにより行われる。具体的には、有機層をガスクロマトグラフィーなどにより分析し、有機層中のトリアルキルホスフィン (II) の有無を確認する。分析の結果、残存するトリアルキルホスフィン (II) が実質的に確認されなかったときには反応を終了させる。一方、有機層にトリアルキルホスフィン (II) の存在が確認されたときには、さらに反応を継続することが好ましい。

#### 【0040】

こうして得られる反応溶液は、使用溶媒により、後述するトリアルキルホスフィン塩酸塩 (III) の結晶が存在する場合、均一な溶液になる場合、懸濁液になる場合、水層と有機層の2層系になる場合などがある。水層と有機層の2層系になる場合は、分液処理を行い、その他の場合には、必要に応じて水、トルエン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどを添加して分液処理を行う。分液処理後、得られた水層を、必要に応じてトルエン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどで洗浄してもよい。

#### 【0041】

このような第1工程の反応により、得られた水層には、一般式 (III) ；



[式中、Rは一般式 (II) と同一である。] で表わされるトリアルキルホスフィン塩酸塩が反応中間体として溶解していると推定される。

#### 【0042】

このトリアルキルホスフィン塩酸塩 (III) の生成は、例えば、核磁気共鳴スペクトル ( $^1H$ -NMR) などにより確認できる。

#### 【第2工程】

次に、上述の第1工程で得られた反応中間体であるトリアルキルホスフィン塩酸塩 (III) を、所定の条件下でテトラフェニルボレート化合物 (IV) と反応させ、一般式 (I) ；



[式中、Rはエチル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、複数存在するRは同一でも異なってもよい。Phはフェニル基を示す。] で表されるトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートを製造する。

#### 【0043】

第2工程において用いられるテトラフェニルボレート化合物 (IV) は、一般式 (IV) ；



[式中、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、Phはフェニル基を示す。] で表わされる。

#### 【0044】

式 (IV) 中のMが、マグネシウムハライドあるいはカルシウムハライドである場合、具体的には、マグネシウムフルオライド、マグネシウムクロライド、マグネシウムブロマイド、マグネシウムアイオダイド、カルシウムフルオライド、カルシウムクロライド、カルシウムブロマイド、カルシウムアイオダイドなどが挙げられる。

#### 【0045】

このような一般式 (IV) で表されるテトラフェニルボレート化合物は、具体的には、リチウムテトラフェニルボレート、ソディウムテトラフェニルボレート、ポタジウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルボレートマグネシウムフルオライド、テトラフェニルボレートマグネシウムクロライド、テトラフェニルボレートマグネシウムブロマイド、テトラフェニルボレートマグネシウムアイオダイド、テトラフェニルボレートカルシウムフルオライド、テトラフェニルボレートカルシウムクロライド、テトラフェニルボレートカルシウムブロマイド、テトラフェニルボレートカルシウムアイオダイドなどが挙げられる。本発明においてテトラフェニルボレート化合物 (IV) は、これらから選ばれる1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0046】

このテトラフェニルボレート化合物 (IV) としては、ソディウムテトラフェニルボレートをを用いることが特に好ましい。このソディウムテトラフェニルボレートは、公知の方法により容易に合成ができるため好ましく用いられる。

#### 【0047】

このようなテトラフェニルボレート化合物 (IV) は、溶媒に希釈せずそのまま用いてもよく、あるいは溶媒に希釈して用いてもよい。

## 【0048】

溶媒としては、上述のトリアルキルホスフィン (II) を溶解させる場合に用いられる溶媒と同一の溶媒を挙げることができ、適宜選択して用いることができる。本発明においては、これらから選ばれる1種または2種以上を混合して使用することができる。

## 【0049】

このような原料を用いた第2工程は、具体的には、トリアルキルホスフィン塩酸塩 (II) が反応中間体として溶解していると推定される水溶液と、テトラフェニルボレート化合物 (IV) とを混合し、所定の条件下で化合物 (III) と化合物 (IV) とを反応させる。

## 【0050】

この第1工程で得られた水溶液と、テトラフェニルボレート化合物 (IV) との添加順序は、特に限定されない。その添加方法は特に限定されず、一度に添加してもよく、間欠的に滴下しても、連続的に滴下してもよい。

## 【0051】

また、第2工程においては、テトラフェニルボレート化合物 (IV) の必要量、反応が円滑に進行する温度、反応が完結する時間は、原料化合物であるトリアルキルホスフィン (II) の種類、塩化水素ガスまたは塩酸の使用量、テトラフェニルボレート化合物 (IV) の種類に応じて好ましい範囲が異なるため、適宜選択して行われる。

## 【0052】

テトラフェニルボレート化合物 (IV) の使用量は、第1工程において用いられたトリアルキルホスフィン (II) の種類によって異なるが、ホスフィン1モルに対して0.55モル～5.5モル、好ましくは0.85モル～1.65モルの範囲で使用するのが望ましい。これらの範囲の中でも、使用するHCl 1モルに対して1モル以上となるように用いることがさらに望ましい。テトラフェニルボレート化合物 (IV) の使用量がこの範囲であると、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) を高収率で製造することができる。

## 【0053】

テトラフェニルボレート化合物 (IV) の反応は、反応溶液を $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ ～ $80^{\circ}\text{C}$ とし、その温度で24時間以内、好ましくは1～5時間攪拌を継続し反応を進行させることが望ましい。このような条件下で反応させると、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) を高収率で製造することができる。

## 【0054】

反応終了後は、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの精製操作を行うことにより、目的とする一般式 (I) ；



[式中、Rはエチル基、n-ブチル基、tert-ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、複数存在するRは同一でも異なってもよい。Phはフェニル基を示す。]で表されるトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) を高純度で得ることができる。

## 【0055】

このような第1の製造方法によれば、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) を高収率で製造することができる。具体的には、トリアルキルホスフィン (II) 基準で、モル収率87～93%程度でトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) を得ることができる。

## 【0056】

次に、本発明のトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの第2の製造方法を以下に詳細に述べる。なお、第1の製造方法と同一の部分については説明を省略する。

## 【0057】

<第2の製造方法>[第1' 工程]

第1' 工程では、所定の条件下で、トリアルキルホスフィン (II) と $\text{H}_2\text{SO}_4$ とを反応

させる。

【0058】

まず、これら各成分について説明する。

【0059】

本発明の製造方法において、製造原料として用いられるトリアルキルホスフィン (II) は、一般式 (II)



[式中、Rはエチル基、n-ブチル基、tert-ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、複数存在するRは同一でも異なってもよい。] で表わされ、第1の製造方法と同一のトリアルキルホスフィン (II) が用いられる。

【0060】

また、 $H_2SO_4$ は、硫酸として用いられ、その濃度は特に限定されないが、0.1重量%~95重量%の濃度、好ましくは10重量%~40重量%の濃度であることが望ましい。

【0061】

このような原料を用いた第1'工程は、具体的には、窒素またはアルゴンなどの不活性ガスで置換した反応容器内において行う。用いられる原料の添加順序は、特に限定されず、例えば、トリアルキルホスフィン (II) に硫酸を添加してもよく、また硫酸にトリアルキルホスフィン (II) を添加して反応させることもできる。また、その添加方法は特に限定されず、一度に添加してもよく、間欠的に滴下しても、連続的に滴下してもよい。

【0062】

また、第1'工程においては、 $H_2SO_4$ の必要量、反応が円滑に進行する温度、反応が完結する時間は、トリアルキルホスフィン (II) の種類に応じて好ましい範囲が異なるため、適宜選択して行われる。

【0063】

$H_2SO_4$ の使用量は、トリアルキルホスフィン (II) の種類によって異なるが、ホスフィン1モルに対して $H_2SO_4$ が0.25モル~2.5モル、好ましくは0.4モル~0.8モルの割合となるように使用するのが望ましい。 $H_2SO_4$ の使用量がこの範囲であると、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) を高収率で製造することができる。

【0064】

また、硫酸の反応は、溶液を $-20^{\circ}C$ ~ $150^{\circ}C$ 、好ましくは $0^{\circ}C$ ~ $80^{\circ}C$ とし、その温度で24時間以内、好ましくは30分~5時間攪拌を継続し反応を進行させることが望ましい。このような条件下で反応させると、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) を高収率で製造することができる。

【0065】

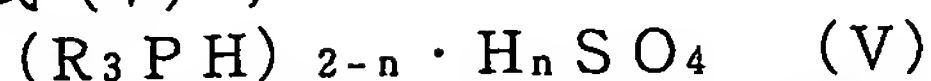
第1'工程における反応の終了は、例えば、未反応のトリアルキルホスフィン (II) の存在の有無を確認することにより行われる。具体的には、有機層をガスクロマトグラフィーなどにより分析し、有機層中のトリアルキルホスフィン (II) の有無を確認する。分析の結果、残存するトリアルキルホスフィン (II) が実質的に確認されなかったときには反応を終了させる。一方、有機層にトリアルキルホスフィン (II) の存在が確認されたときには、さらに反応を継続することが好ましい。

【0066】

こうして得られる反応溶液は、使用溶媒により、後述するトリアルキルホスフィン硫酸塩 (V) の結晶が存在する場合、均一な溶液になる場合、懸濁液になる場合、水層と有機層の2層系になる場合などがある。水層と有機層の2層系になる場合は、分液処理を行い、その他の場合には、必要に応じて水、トルエン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどを添加して分液処理を行う。分液処理後、得られた水層を、必要に応じてトルエン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどで洗浄してもよい。

【0067】

このような第1' 工程の反応により、得られた水層には、  
一般式 (V) ;



[式中、Rは一般式 (II) と同一であり、nは0または1の整数を示す。] で表わされる  
トリアルキルホスフィン硫酸塩 (V) が反応中間体として溶解していると推定される。

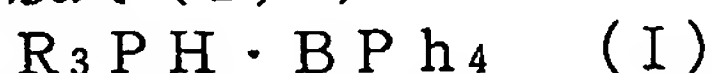
#### 【0068】

このトリアルキルホスフィン硫酸塩 (V) の生成は、例えば、核磁気共鳴スペクトル ( $^1H-NMR$ ) などにより確認できる。

#### 【第2' 工程】

次に、上述の第1' 工程で得られた反応中間体であるトリアルキルホスフィン硫酸塩 (V) を、所定の条件下でテトラフェニルボレート化合物 (IV) と反応させ、

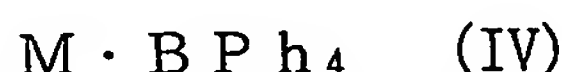
一般式 (I) ;



[式中、Rはエチル基、n-ブチル基、tert-ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、複数存在するRは同一でも異なってもよい。Phはフェニル基を示す。] で表わされるトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートを製造する。

#### 【0069】

第2' 工程において用いられるテトラフェニルボレート化合物 (IV) は、一般式 (IV)



[式中、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、Phはフェニル基を示す。] で表わされ、第1の製造方法で用いたものと同じのものを用いることができる。

#### 【0070】

このような原料を用いた第2' 工程は、具体的には、トリアルキルホスフィン硫酸塩 (V) が反応中間体として溶解していると推定される水溶液と、テトラフェニルボレート化合物 (IV) とを混合し、所定の条件下で化合物 (V) と化合物 (IV) とを反応させる。

#### 【0071】

この第1' 工程で得られた水溶液と、テトラフェニルボレート化合物 (IV) との添加順序は、特に限定されない。その添加方法は特に限定されず、一度に添加してもよく、間欠的に滴下しても、連続的に滴下してもよい。

#### 【0072】

また、第2' 工程においては、テトラフェニルボレート化合物 (IV) の必要量、反応が円滑に進行する温度、反応が完結する時間は、原料化合物であるトリアルキルホスフィン (II) の種類、硫酸の使用量、テトラフェニルボレート化合物 (IV) の種類に応じて好ましい範囲が異なるため、適宜選択して行われる。

#### 【0073】

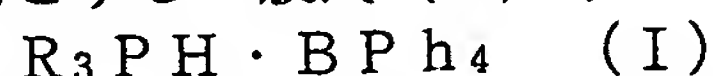
テトラフェニルボレート化合物 (IV) の使用量は、第1' 工程において用いられたトリアルキルホスフィン (II) の種類によって異なるが、ホスフィン1モルに対して0.55モル~5.5モル、好ましくは0.85モル~1.65モルの範囲で使用するのが望ましい。これらの範囲の中でも、使用する $H_2SO_4$  1モルに対して2モル以上となるように用いることがさらに望ましい。テトラフェニルボレート化合物 (IV) の使用量がこの範囲であると、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) を高収率で製造することができる。

#### 【0074】

テトラフェニルボレート化合物 (IV) の反応は、反応溶液を $-20^\circ C \sim 150^\circ C$ 、好ましくは $0^\circ C \sim 80^\circ C$ とし、その温度で24時間以内、好ましくは1~5時間攪拌を継続し反応を進行させることが望ましい。このような条件下で反応させると、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) を高収率で製造することができる。

#### 【0075】

反応終了後は、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの精製操作を行うことにより、目的とする一般式 (I) ;



[式中、Rはエチル基、n-ブチル基、tert-ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、複数存在するRは同一でも異なってもよい。Phはフェニル基を示す。]で表されるトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) を高純度で得ることができる。

#### 【0076】

このような第2の製造方法によれば、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) を高収率で製造することができる。具体的には、トリアルキルホスフィン(II)基準で、モル収率87~93%程度でトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) を得ることができる。

#### 【0077】

このような本発明の第1の製造方法、または第2の製造方法により得られる一般式 (I) で表されるトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) は、具体的には、トリエチルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリ-n-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレートなどを挙げることができる。

#### 【0078】

このような本発明の製造方法により得られるトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) は、トリアルキルホスフィンを配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する鈴木-宮浦反応、熊田反応、根岸反応、檜山反応、小杉-Stille反応、Heck反応、園頭反応、カルボニル化合物の $\alpha$ -アリール化反応などの炭素-炭素結合形成反応、Buchwald-Hartwigアミノ化などの炭素-窒素結合形成反応およびエーテル合成などの炭素-酸素結合形成反応において、トリアルキルホスフィンを配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、遷移金属、遷移金属の塩、遷移金属の酸化物または遷移金属の錯体とともに使用することができる。

#### 【0079】

遷移金属としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

#### 【0080】

遷移金属の塩としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金などの弗化物、塩化物、臭化物、沃化物、硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、炭酸塩、硼酸塩、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、酢酸塩、トリフルオロ酢酸塩、アセチルアセトン塩、ヒドリド塩、硫化物、シアン化物などが挙げられ、これらの水和物でもよい。具体的には、塩化マンガン (II)、塩化鉄 (II)、塩化鉄 (III)、塩化コバルト (II)、塩化ニッケル (II)、塩化ルテニウム (III)、塩化ロジウム (III)、塩化パラジウム (II)、臭化パラジウム (II)、酢酸マンガン (II)、酢酸マンガン (III)、酢酸鉄 (II)、酢酸コバルト (II)、酢酸ニッケル (II)、酢酸ロジウム (II) ダイマー、酢酸パラジウム (II)、マンガン (II) アセチルアセトナート、マンガン (II) アセチルアセトナート、鉄 (II) アセチルアセトナート、鉄 (III) アセチルアセトナート、コバルト (II) アセチルアセトナート、コバルト (III) アセチルアセトナート、ニッケル (II) アセチルアセトナート、ルテニウム (III) アセチルアセトナート、ロジウム (III) アセチルアセトナート、パラジウム (II) アセチルアセトナート、白金 (II) アセチルアセトナート、塩化白金酸ナトリウム (IV) 6水和物などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

#### 【0081】

遷移金属の酸化物としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金などの酸化物が挙げられ、これらの水和物でもよい。具体的には、酸化マンガン (II)、酸化鉄 (III)、酸化コバルト (II)、酸化ニッケル (II)、酸化

ルテニウム (IV)、酸化ロジウム (III)、酸化パラジウム (II)、酸化白金 (IV) などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

#### 【0082】

遷移金属の錯体としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金などのベンゾニトリル錯体、アセトニトリル錯体、トリフェニルホスフィン錯体、エチレン錯体、アリル錯体、ブタジエン錯体、シクロペンタジエン錯体、シクロオクタジエン錯体、シクロオクタテトラエン錯体、カルボニル錯体、ジベンジリデンアセトン錯体、アミン錯体、エチレンジアミン錯体、ピリジン錯体、ジシロキサン錯体などが挙げられ、これらの水和物でもよい。具体的には、デカカルボニルマンガン (0)、ビス (シクロオクタテトラエン) 鉄 (0)、ビス (シクロペンタジエニル) コバルト (0)、ビス (シクロオクタジエン) ニッケル (0)、ビス (シクロペンタジエニル) ルテニウム (0)、テトラロジウムドデカカルボニル (0)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0)、ビス (ベンゾニトリル) ジクロロパラジウム (II)、アリルパラジウムクロライドダイマー、ジビニルテトラメチルジシロキサン白金 (0) などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

#### 【0083】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

##### 【実施例1】

#### 【0084】

##### トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

十分にアルゴン置換した30mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、トリ-tert-ブチルホスフィン8.1g (40ミリモル) およびヘプタン8.1mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してトリ-tert-ブチルホスフィンを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に5規定塩酸8.0ml (40ミリモル) を加え、25℃で1時間攪拌した。攪拌後、有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、トリ-tert-ブチルホスフィンの消失を確認し、反応を終了した。反応終了後、分液し、得られた水層をヘプタン8.1mlで洗浄した。この水層にはトリ-tert-ブチルホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

#### 【0085】

300mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート15.1g (44ミリモル) および水60mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に、先に得られたトリ-tert-ブチルホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン100mlで洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール100mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート18.2gを白色結晶として得た。収率 (モル%) は、トリ-tert-ブチルホスフィン基準で87%であった。

#### 【0086】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることが確認された。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点185-201℃ (分解)

(2)  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル ( $\delta$  in DMSO-d<sub>6</sub>)

1. 54 ppm (d, 27H,  $J=15.2\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$ )

5. 23-7.07 ppm (brd, 1H,  $\text{H}-\text{P}$ )

6. 79 ppm (t, 4H,  $J=7.34\text{ Hz}$ ,  $\text{Ph}-\text{B}$ )

- 6.92 ppm (t, 8H,  $J=7.34$  Hz, Ph-B)  
 7.18 ppm (brs, 8H, Ph-B)  
 (3)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル ( $\delta$  in DMSO-d6)  
 29.3 ppm (s,  $\text{H}_3\text{C}$ -C-P)  
 36.3 ppm (d,  $J=28.6$  Hz,  $\text{H}_3\text{C}$ -C-P)  
 121.4 ppm (s, Ph-B)  
 125.2 ppm (dd,  $J=3.1$  Hz, 5.6 Hz, Ph-B)  
 135.5 ppm (d,  $J=1.2$  Hz, Ph-B)  
 163.3 ppm (dd,  $J=49.4$  Hz, 98.5 Hz, Ph4級-B)  
 (4) IRスペクトル (KBr)  $2395\text{ cm}^{-1}$

## 【実施例2】

## 【0087】

## トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

十分にアルゴン置換した30mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、トリ-tert-ブチルホスフィン8.1g (40ミリモル) およびヘプタン8.1mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してトリ-tert-ブチルホスフィンを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に4規定硫酸11.0ml (22ミリモル)を加え、25℃で1時間攪拌した。攪拌後、有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、トリ-tert-ブチルホスフィンの消失を確認し、反応を終了した。反応終了後、分液し、得られた水層をヘプタン8.1mlで洗浄した。この水層にはトリ-tert-ブチルホスフィン硫酸塩が溶解していると推定される。

## 【0088】

300mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート16.4g (48ミリモル) および水66mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に、先に得られたトリ-tert-ブチルホスフィン硫酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン100mlで洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール100mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート19.4gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、トリ-tert-ブチルホスフィン基準で93%であった。

## 【0089】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることが確認された。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点185-201℃ (分解)

(2)  $^1\text{H}$ -NMRスペクトル ( $\delta$  in DMSO-d6)

- 1.54 ppm (d, 27H,  $J=15.2$  Hz,  $\text{H}_3\text{C}$ -C-P)  
 5.23-7.07 ppm (brd, 1H, H-P)  
 6.79 ppm (t, 4H,  $J=7.34$  Hz, Ph-B)  
 6.92 ppm (t, 8H,  $J=7.34$  Hz, Ph-B)  
 7.18 ppm (brs, 8H, Ph-B)

(3)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル ( $\delta$  in DMSO-d6)

- 29.3 ppm (s,  $\text{H}_3\text{C}$ -C-P)  
 36.3 ppm (d,  $J=28.6$  Hz,  $\text{H}_3\text{C}$ -C-P)  
 121.4 ppm (s, Ph-B)  
 125.2 ppm (dd,  $J=3.1$  Hz, 5.6 Hz, Ph-B)  
 135.5 ppm (d,  $J=1.2$  Hz, Ph-B)  
 163.3 ppm (dd,  $J=49.4$  Hz, 98.5 Hz, Ph4級-B)

(4) IRスペクトル (KBr)  $2395\text{ cm}^{-1}$

【実施例3】

【0090】

トリ-n-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

実施例1のトリ-tert-ブチルホスフィン8.1g (40ミリモル) をトリ-n-ブチルホスフィン8.1g (40ミリモル) に代えた以外は、実施例1と同様に行った。目的とするトリ-n-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート18.8gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、トリ-n-ブチルホスフィン基準で90%であった。

【0091】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、トリ-n-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることが確認された。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点  $114-116^{\circ}\text{C}$  (分解)

(2)  $^1\text{H}$ -NMRスペクトル ( $\delta$  in DMSO-d6)

0.91 ppm (t, 9H,  $J=7.15\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{P}$ )

1.33-1.46 ppm (m, 6H,  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{P}$ )

1.48-1.60 ppm (m, 6H,  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{P}$ )

2.10-2.30 ppm (m, 6H,  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{P}$ )

5.34-7.18 ppm (brd, 1H,  $\text{H}-\text{P}$ )

6.79 ppm (t, 4H,  $J=7.06\text{ Hz}$ ,  $\text{Ph}-\text{B}$ )

6.92 ppm (t, 8H,  $J=7.06\text{ Hz}$ ,  $\text{Ph}-\text{B}$ )

7.18 ppm (brs, 8H,  $\text{Ph}-\text{B}$ )

(3)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル ( $\delta$  in DMSO-d6)

13.1 ppm (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$ )

15.8 ppm (d,  $J=46.0\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$ )

23.0 ppm (d,  $J=15.5\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$ )

23.9 ppm (d,  $J=4.4\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$ )

121.5 ppm (s,  $\text{Ph}-\text{B}$ )

125.3 ppm (dd,  $J=2.5\text{ Hz}$ ,  $5.0\text{ Hz}$ ,  $\text{Ph}-\text{B}$ )

135.7 ppm (s,  $\text{Ph}-\text{B}$ )

163.5 ppm (dd,  $J=49.1\text{ Hz}$ ,  $98.8\text{ Hz}$ ,  $\text{Ph}$  4級-B)

(4) IRスペクトル (KBr)  $2361\text{ cm}^{-1}$

【実施例4】

【0092】

トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

実施例1のトリ-tert-ブチルホスフィン8.1g (40ミリモル) をトリシクロヘキシルホスフィン11.2g (40ミリモル) に代えた以外は、実施例1と同様に行った。目的とするトリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレート21.4gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、トリシクロヘキシルホスフィン基準で89%であった。

【0093】

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレートであることが確認された。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点  $171-177^{\circ}\text{C}$  (分解)

(2)  $^1\text{H}$ -NMRスペクトル ( $\delta$  in DMSO-d6)

1.17-1.89 ppm (m, 30H, シクロヘキシル2級)

2.43-2.56 ppm (m, 3H, シクロヘキシル3級)

5.76 ppm (brd, 1H,  $J=470.6\text{ Hz}$ ,  $\text{H}-\text{P}$ )

6.79 ppm (t, 4H,  $J=7.34\text{ Hz}$ ,  $\text{Ph}-\text{B}$ )

6. 93 ppm (t, 8H,  $J = 7.34$  Hz, Ph-B)  
7. 19 ppm (brs, 8H, Ph-B)  
(3)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル ( $\delta$  in DMSO-d<sub>6</sub>)  
24. 6 ppm (d,  $J = 1.2$  Hz, シクロヘキシル2級)  
25. 6 ppm (d,  $J = 13.1$  Hz, シクロヘキシル2級)  
26. 9 ppm (d,  $J = 39.8$  Hz, シクロヘキシル3級)  
27. 0 ppm (d,  $J = 3.1$  Hz, シクロヘキシル2級)  
121. 4 ppm (s, Ph-B)  
125. 2 ppm (dd,  $J = 3.1$  Hz, 5. 6 Hz, Ph-B)  
135. 5 ppm (d,  $J = 1.2$  Hz, Ph-B)  
163. 3 ppm (dd,  $J = 49.1$  Hz, 98. 8 Hz, Ph 4級-B)  
(4) IRスペクトル (KBr) 2359 cm<sup>-1</sup>

実施例1~4の結果からトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートを、従来の製造方法よりも安全に、簡便な反応操作により、かつ高い収率で製造することができることが確認された。

#### 【実施例5】

##### 【0094】

#### 2-クロロピリジンとオルトートリルボロニックアシッドから2-オルトートリルピリジンの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの取り扱いを空気中で行った場合)

50mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計およびジムロートを取り付け、2-クロロピリジン0. 568 g (5ミリモル)、オルトートリルボロニックアシッド0. 748 g (5. 5ミリモル)、パラジウム(II) アセテート0. 011 g (0. 05ミリモル)、ポタジウムフルオライド0. 959 g (17ミリモル) およびテトラヒドロフラン10mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0. 026 g (0. 05ミリモル)を空気中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で24時間攪拌した。反応終了後、反応液に10%苛性ソーダ水10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、2-オルトートリルピリジンを0. 711 g、収率(モル%: 2-クロロピリジン基準) 84%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

##### 【0095】

マススペクトル (EI法) M/Z 169 (M<sup>+</sup>)

##### [比較例1]

#### 2-クロロピリジンとオルトートリルボロニックアシッドから2-オルトートリルピリジンの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例5のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0. 026 g (0. 05ミリモル)を、トリ-tert-ブチルホスフィン0. 010 g (0. 05ミリモル)に代え、トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックス内で行った以外は、実施例5と同様に行った。その結果、2-オルトートリルピリジンを0. 694 g、収率(モル%: 2-クロロピリジン基準) 82%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

##### 【0096】

マススペクトル (EI法) M/Z 169 (M<sup>+</sup>)

##### [比較例2]

#### 2-クロロピリジンとオルトートリルボロニックアシッドから2-オルトートリルピリジンの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例 5 のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート 0.026 g (0.05 ミリモル) を、トリ-tert-ブチルホスフィン 0.010 g (0.05 ミリモル) に代えた以外は、実施例 5 と同様に行った。空气中でトリ-tert-ブチルホスフィンを計量する間に白煙が上がった。その結果、2-オルトトリルピリジンはほとんど生成しなかった。

【0097】

比較例 1 および 2 の結果からトリアルキルホスフィン是不活性ガス中で取り扱えば遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用できるが、空气中では直ちに酸化され遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用できないことが確認された。一方、実施例 5 の結果から明らかなように本発明の化合物であるトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートは空气中で取り扱っても遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用できることが確認された。

【0098】

[発明の効果]

本発明の製造方法によれば、安全に、簡便な反応操作により、かつ高い収率でトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートを製造することができる。このようなトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートは、トリアルキルホスフィンを配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、トリアルキルホスフィンを配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用することができる。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

## 【解決手段】

本発明に係る下記一般式 (I) で表されるトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) の製造方法は、

トリアルキルホスフィン (II) と、 $\text{HCl}$  とを反応させ、トリアルキルホスフィン塩酸塩 (III) を生成する第 1 工程と、次いで、この化合物 (III) と、テトラフェニルボレート化合物 (IV) とを反応させることを特徴とする。

また、本発明に係る下記一般式 (I) で表されるトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート (I) の製造方法は、トリアルキルホスフィン (II) と、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  とを反応させ、トリアルキルホスフィン硫酸塩 (V) を生成する第 1 工程と、次いで、この化合物 (V) と、テトラフェニルボレート化合物 (IV) とを反応させることを特徴とする。

一般式 (I) :  $\text{R}_3\text{PH} \cdot \text{BPh}_4$  (I)

[式中、R はエチル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、複数存在する R は同一でも異なってもよい。Ph はフェニル基を示す。]

## 【効果】

本発明の製造方法によれば、安全に、簡便な反応操作により、かつ高い収率でトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートを製造することができる。このようなトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートは、トリアルキルホスフィンを配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、トリアルキルホスフィンを配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用することができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 9 9 6 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 4 2 0 0 2 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋本石町 4 丁目 4 番 2 0 号

氏 名

北興化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**